



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 33 170.7

**Anmeldetag:** 22. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Bayer AG, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Polymerblends auf Basis Polyamid

**IPC:** C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'L' shape followed by a horizontal line.

41483

**Polymerblends auf Basis Polyamid**

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf Basis schlagzähmodifizierter Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formkörper.

Ein großer Vorteil von schlagzähmodifizierten Polyamidformmassen sind die hervorragende Chemikalienbeständigkeit und die hohe Wärmeformbeständigkeit. Diese Formmassen, insbesondere solche auf Basis aliphatischer Polyamide wie z.B. PA 66 und PA 6, eignen sich daher u.a. für die Anwendung in Karosserieaußenteilen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Dimensionsstabilität des hergestellten Formteiles. Als störend hierbei wird die Wasseraufnahme des Polyamides empfunden, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Kunststoffes, insbesondere der Dimensionsstabilität führt. Es gibt zwar Polyamide, die kein oder nur wenig Wasser aufnehmen (PA11, PA12, teilaromatische Copolyamide), diese weisen aber eine zu niedrige Wärmeformbeständigkeit auf, sind teilweise zu spröde und in jedem Falle teurer als PA 6 und PA 66.

Um die Feuchteaufnahme von aliphatischen Polyamiden wie Polyamid 6 und 66 bzw. entsprechender Copolyamide in thermoplastischen Formmassen zu reduzieren wird häufig ein Hydrophobierungsreagenz zugesetzt.

In US-A 5 670 576 wird ein Blend aus Polyphenylenether (PPE) und Polyamid beschrieben, das mit einem Phenol Novolak-Harz ausgerüstet wird, um die Wasseraufnahme zu erniedrigen. Außerdem wird in dieser Schrift die gute Flammwidrigkeit der beanspruchten Formmasse erwähnt, über thermische Ausdehnungskoeffizienten wird keine Aussage getroffen.

In US-A 4 970 272 wird ein Polyamid-PPE Blend beschrieben, dem ein phenolisches Hydrophobierungsreagenz zugesetzt wird. Beschrieben wird eine geringe Wasseraufnahme bei gleichbleibend guten mechanischen Eigenschaften.

5 In US 4 849 474 wird ein mit einem phenolischen Additiv versehenes Polyamid mit geringerer Wasseraufnahme beschrieben. Phenol-Formaldehyd-Harze werden nicht erwähnt.

10 EP-A 0 240 887 beschreibt Formmassen aus Polyamid, einem Kautschuk und einem Bisphenol, die eine durch das Additiv hervorgerufene verbesserte Fließfähigkeit aufzeigen.

15 In DE-A 32 48 329 wird der Zusatz von phenolischen Verbindungen zu Polyamid zur Verringerung der Wasseraufnahme beschrieben. Phenol-Formaldehyd-Harze werden nicht erwähnt.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, die eine geringe Wasseraufnahme, eine geringe thermische Ausdehnung und eine geringe Verarbeitungsschwindung aufweisen. Zusätzlich sollte die Verringerung des E-Moduls bei Wasseraufnahme möglichst gering sein. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen die gewünschten Eigenschaften auf.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polymer-Zusammensetzungen enthaltend

25 (A) 40 bis 90, vorzugsweise 45 bis 85, besonders bevorzugt 45 bis 75 Gew.-Teile Polyamid

(B) 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 25, insbesondere 4 bis 25 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator

(C) 0 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 7 bis 40, insbesondere 10 bis 35 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe und

5 (D) 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 12, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-Teile Phenol-Formaldehyd Harz oder eine von Phenol-Formaldehyd Harzen verschiedene oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens 2 phenolischen OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin

10

(E) Verträglichkeitsvermittler und/oder

(F) Vinyl(co)polymerisat

15

enthalten.

Es wurde gefunden, dass ein Kunststoff mit obiger Zusammensetzung eine geringere Wasseraufnahme als eine Zusammensetzung ohne Komponente (D) zeigt und im Vergleich zu anderen Hydrophobierungsmitteln einen wesentlich geringeren thermischen Längenausdehnungskoeffizient, eine geringere Verarbeitungsschwindung und einen höheren Modul im konditionierten Zustand aufweist.

20

### Komponente A

25

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure

30

und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-diamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-

Diamino-dicyclohexylmethan und -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin.

5

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diamindicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

10	70 bis 99 mol-%	des 4,4'-Diamino-Isomeren
	1 bis 30 mol-%	des 2,4'-Diamino-Isomeren
	0 bis 2 mol-%	des 2,2'-Diamino-Isomeren

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

15

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung eingesetzt werden.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

20

### **Komponente B**

25

Als Komponente B können ein oder mehrere Komponenten z.B. Copolymerisate und/oder Pfropfpolymerisate eingesetzt werden. Im Falle von Pfropfpolymerisaten sind dies bevorzugt Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

30

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen  $<10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $<0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $<-20^{\circ}\text{C}$ .

5

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,10 bis 2  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,20 bis 1  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$ .

10

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

15

B.1.1 50 bis 99 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20

B.1.2 1 bis 50 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

30

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und



gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

5 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke. Unter Dienkautschuken werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Dienkautschuke, z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc., oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere, mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb  
10 <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt < -10°C liegt, verstanden.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

20

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder Massepolymerisation hergestellt.

25 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 hergestellt werden.

30 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymeri-



sation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

5 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

10 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

25 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 5      Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 10

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

- 15      Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 20      Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

- 25      Im Folgenden werden weitere kautschukelastische Polymerisate, die für B in Frage kommen vorgestellt.

- Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thime-Verlag, stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- 30

Bevorzugte Elastomere sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

5 EPM-Kautschuke haben im Allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

10 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und -octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tri-  
15 cyclo-diene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

20 EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

### Komponente C

25

Als Füll- und Verstärkungsmaterialien können z.B. Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Silicate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung enthalten. Vorzugsweise werden als  
30 Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer,

Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit und Kaolin. Besonders bevorzugt sind Kaolin, Talk und Wollastonit.

### **Komponente D**

5

Erfindungsgemäß geeignete Harze sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

10

Erfindungsgemäße Harze werden durch Kondensationreaktion aus Phenolen mit Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd, durch Derivatisierung der dabei resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Acetylen, Terpene etc. hergestellt.

15

Die Kondensation kann dabei sauer oder basisch erfolgen und das Molverhältnis von Aldehyd zu Phenol von 1: 0,4 bis 1 : 2,0 betragen. Hierbei fallen Oligomere bzw. Polymere mit einer Molmasse von im Allgemeinen 150 – 5000 g/mol an.

### **Komponente E**

20

Als Verträglichkeitsvermittler E) sind vorzugsweise thermoplastische Polymeren mit polaren Gruppen geeignet.

Erfindungsgemäß kommen vorzugsweise Polymere zum Einsatz, die

25

E.1 ein vinylaromatisches Monomer,

E.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub> Alkylmethacrylate, C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

30

E.3  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

Als vinylaromatische Monomere E.1 ist Styrol besonders bevorzugt.

Für die Komponente E.2 ist Acrylnitril besonders bevorzugt.

5

Für  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride E.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

10

Vorzugsweise werden als Komponente E.1, E.2 und E.3 Terpolymere der genannten Monomeren eingesetzt. Demgemäss kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Witterungsstabilität bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid im Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2-5 mol-%. Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 mol-% in der Komponente E.1 enthalten. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und Witterungsstabilität erzielt.

15

20

Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Eine geeignete Methode ist das Lösen der Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methyl-ethylketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Peroxide. Sodann wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur polymerisiert. Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt.

25

30

Das Verhältnis zwischen der Komponente E.1 (vinylaromatisches Monomer) und der Komponente E.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomer in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Pfcopolymer B zu verbessern wird vorzugsweise eine Menge an vinylaroma-

tischen Monomer E.1 ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Ppropfcopolymer B entspricht.

5 Die Menge der Komponente E in den erfindungsgemäßen Polymerblends liegt zwischen 0,5 und 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 1 und 30 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.-Teilen.

10 Solche Polymere sind beispielsweise in der EP-A-785 234 und der EP-A-202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere die in der EP-A-202 214 genannten Polymere.

### **Komponente F**

15 Die Komponente F umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(co)polymerisate.

20 Geeignet sind als Vinyl(co)polymerisate Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyaniden (ungesättigte Nitrile) und (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylestern. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

25 F.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

30 F.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat).

Die (Co)Polymerisate F sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus F.1 Styrol und F.2 Acrylnitril.

5 Die (Co)Polymerisate gemäß F sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

10

Die Menge an (Co)Polymerisaten gemäß Komponente F im erfindungsgemäßen Polymerblend beträgt im Allgemeinen bis zu 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-Teilen, insbesondere bis zu 10 Gew.-Teilen.

15

### **Komponente G**

20

Die erfindungsgemäßen Polymerblends können übliche Additive, wie Flammschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinstteilige anorganische Verbindungen, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente enthalten.

25

30

Die erfindungsgemäßen Polymerblends können im allgemeinen 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, Flammschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als Flammschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Alhydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinnborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.



Als Flammschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in der EP-A-363 608, EP-A-345 522 oder EP-A-640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

5

Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so normiert, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten in der Zusammensetzung 100 ergibt.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis F) und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

15

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

20

Die Polymerblends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern bzw. Formteile jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor.

25

Besonders geeignet sind die Polymerblends zur Herstellung von Formteilen an die besonders hohe Ansprüche hinsichtlich der Wärmeformbeständigkeit, Zugfestigkeit und Spannungsrissbeständigkeit gestellt werden.

30

Die Verwendung der Polymerblends zur Herstellung von Formteilen sowie die daraus erhältlichen Formteile sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert:

5

**Beispiele**

Eingesetzte Komponenten:

- 5      A1:    Polyamid 6,6 (Ultramid® A3, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)
- A2:    Copolyamid aus Caprolactam und AH-Salz mit einem resultierenden Gesamt-  
              gehalt an PA-66 Einheiten von 4 bis 6 Gew.-%,  $\eta_{rel}$  von 2,8 bis 3,1,  
              gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C
- 10      A3:    Polyamid 6: Durethan B35F, Bayer AG  $\eta_{rel}$  von 3,5 bis 3,7, gemessen an  
              einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C
- 15      B1:    Ppropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und  
              Acrylnitril im Verhältnis 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen ver-  
              netzten Polybutadienkautschuks (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} =$   
              0,3  $\mu m$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation
- 20      B2:    Exxelor® VA 1803, ExxonMobil (Ethylen/Propylen/Maleinsäureanhydrid-  
              Kautschuk)
- C1:    Naintsch A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich), Talk mit  
              einem mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) lt. Herstellerangabe von 1,2  $\mu$
- 25      C2:    Kaolin (Polarite 102A, Fa. Imerys Minerals Ltd., England, kalzinierter und  
              silanisierter Kaolinit)
- D1:    Rhenosin RB (Phenol-Formaldehyd-Harz), Rhein Chemie Rheinau GmbH,  
              Mannheim
- 30      D2:    Bisphenol A, Bayer AG

E: Vertraglichkeitsvermittler: Terpolymer von Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 2,1:1) enthaltend 1 Mol-% Maleinsäureanhydrid

5 F: Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C)

G1: Entformungsmittel

10

G2: Irganox<sup>®</sup> 1076, Ciba Specialities, Basel, Schweiz

G3: Irganox<sup>®</sup> P 5802, Ciba Specialities

15

G4: Montanesterwachs (Licowax<sup>®</sup> E Fl, Clariant GmbH)

G5: Irganox 1098 (12,5 %ig in PA 66), Ciba Specialities

G6: Irganox 1098 (10 %ig in PA 6), Ciba Specialities

20

G7: Ruß-Masterbatch UN 2014 (50 %iges Masterbatch in Polyolefin) Fa. Colloids

25

Die erfindungsgemäßen Polymerblends werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 bis 300°C in üblichen Aggregaten, wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

30

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessiv als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei erhöhter Temperatur.

Die angegebenen E-Modulwerte wurden im Dreipunktbiegeversuch an 80x10x4 mm<sup>3</sup>-Prüfkörpern ermittelt. Die Schwindungsmessung erfolgte an Rechteckplatten mit den Abmessungen 150x105x3 mm<sup>3</sup>, die mit einem Nachdruck von 500 bar bei einer Werkzeugtemperatur von 80°C verspritzt wurden.

**Tabelle 1**

<b>Komponenten (Gew.-Teile)</b>	<b>1</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
A1	60,56	60,56	62,78
B1	18,43	18,43	19,1
C	8,68	8,68	8,97
D1	3,42	-	-
D2	-	3,42	-
E	4,76	4,76	4,93
F	2,86	2,86	2,87
G1	0,24	0,24	0,25
G2	0,87	0,87	0,90
G3	0,43	0,43	0,45
<b>Eigenschaften</b>			
E-Modul [MPa] (konditioniert nach ISO 1110)	2110	1558	1850
Linearer therm. Ausdehnungskoeffizient* [ppm/K]	längs: 75 quer: 84	längs: 79 quer: 103	längs: 85 quer: 104
Feuchtaufnahme (konditioniert nach ISO 1110)	1,64	1,71	1,9

\* gemessen bei : 23°C-55°C

- 5 Aus den Daten in Tabelle 1 wird deutlich, dass der Einsatz des Hydrophobierungsreagenz D1 Vorteile gegenüber einer Rezeptur mit gleichen Bestandteilen (Gew.-%) an D2 in bezug auf das E-Modul bei konditioniertem Zustand wie auch beim linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient aufweist.
- 10 Gegenüber einer Formmasse ohne ein Hydrophobierungsreagenz wird die Wasseraufnahme bei der Konditionierung nach ISO 1110 erniedrigt, desweiteren zeigt Versuch 1 auch ein höheres E-Modul im konditionierten Zustand im Vergleich mit Versuch V2. Desweiteren zeigen sowohl Versuch 1 als auch Versuch V1 einen verbesserten Ausdehnungskoeffizient gegenüber Versuch V2.

**Tabelle 2**

<b>Komponenten (Gew.-Teile)</b>	<b>2</b>	<b>V3</b>
A1	35,5	35,5
A2	15	15
B2	7	7
C2	30	30
D1	7	-
D2	-	7
G4	0,1	0,1
G5	4	4
G6	1,4	1,4
<b>Eigenschaften</b>		
E-Modul [MPa] (konditioniert) nach ISO 1110)	1540	580
Linearer therm. Ausdehnungskoeffizient <sup>#</sup> [ppm/K]	längs : 65 quer : 90	längs : 91 quer : 173
Feuchtaufnahme (konditioniert nach ISO 1110)	1,99	2,05
Verarbeitungsschwindung [%]	längs : 1,2 quer : 1,3	längs : 1,5 quer : 1,5

# gemessen bei : -20°C - 23°C

- 5 Die Daten in Tabelle 2 belegen, dass mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2, enthaltend Hydrophobierungsmittel D1 deutliche Vorteile hinsichtlich E-Modul im konditionierten Zustand, Ausdehnungskoeffizient und Verarbeitungsschwindung im Vergleich zu V3, enthaltend Hydrophobierungsmittel D2, erzielt werden.



**Tabelle 3**

<b>Komponenten (Gew.-Teile)</b>	<b>3</b>	<b>V4</b>
A3	49,5	49,5
B2	7	7
C2	30	30
D1	7	-
D2	-	7
G4	0,1	0,1
G5	5	5
G6	1,4	1,4
<b>Eigenschaften</b>		
E-Modul [MPa] (konditioniert) nach ISO 1110)	1680	700
Linearer therm. Ausdehnungskoeffizient <sup>#</sup> [ppm/K]	längs : 66 quer : 81	längs : 94 quer : 87
Feuchteaufnahme (konditioniert nach ISO 1110)	2,13	2,14
Verarbeitungsschwindung [%]	längs : 1,0 quer : 1,0	längs : 1,2 quer : 1,2

# gemessen bei : -20°C - 23°C

- 5 Die Daten in Tabelle 3 belegen, dass mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3, enthaltend Hydrophobierungsmittel D1 deutliche Vorteile hinsichtlich E-Modul im konditionierten Zustand, Ausdehnungskoeffizient und Verarbeitungsschwindung im Vergleich zu V3, enthaltend Hydrophobierungsmittel D2, erzielt werden.

**Tabelle 4**

<b>Komponenten</b>	<b>4</b>	<b>V5</b>
A4	47,7	47,7
B2	10,5	10,5
C2	30	30
D1	7	-
D2	-	7
G4	0,3	0,3
G5	3,06	3,06
G6	1,4	1,4
<b>Eigenschaften</b>		
Linearer therm. Ausdehnungskoeffizient <sup>#</sup> [ppm/K]	längs : 65 quer : 69	längs : 72 quer : 85
Verarbeitungsschwindung [%]	längs : 2,0 quer : 1,6	längs : 2,2 quer : 1,7

# gemessen bei : -20°C - 23°C

V = Vergleich

5

Die Daten in Tabelle 4 belegen, dass mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 4, enthaltend Hydrophobierungsmittel D1, deutliche Vorteile hinsichtlich Ausdehnungskoeffizient und Verarbeitungsschwindung im Vergleich zu V5, enthaltend Hydrophobierungsmittel D2, erzielt werden.

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzungen enthaltend

- 5           A)     40 bis 90 Gew.-Teile Polyamid  
          B)     0,5 bis 50 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator  
          C)     0 bis 50 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe und  
          D)     0,1 bis 15 Gew.-Teile Phenol-Formaldehyd-Harz oder eine von  
10                Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedene oligomere oder polymere  
          Verbindung mit mindestens 2 phenolischen Hydroxyl-Gruppen,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens eine weitere  
15           Komponente ausgewählt aus

- E)     Verträglichkeitsvermittler und  
F)     Vinyl(co)polymerisat.

- 20       3.     Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens ein Polyamid  
          ausgewählt aus Polyamid-6, Polyamid-6,6, deren Copolyamide, Polyamide  
          deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus mindestens einer Säure aus  
          der Gruppe Terephthalsäure, Isophthalsäure, Korksäure, Sebacinsäure,  
          Azelainsäure, Adipinsäure und Cyclohexandicarbonsäure und deren Diamin-  
25           komponente ganz oder teilweise aus m-Methyl-diamino-dicyclohexylmethan  
          und Laurinlactam oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus  
          2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, ausgewählt sind.

- 30       4.     Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 enthaltend Polyamid-6, Polyamid-6,6  
          oder deren Copolyamide oder Mischungen hieraus.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente B) Pfropfpolymerisate von B.1 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf B.2 95 bis 5 Gew.-% eine oder mehrere Pfropfgrundlagen mit einer Glasübergangstemperatur  $<10^{\circ}\text{C}$ .
- 5
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 enthaltend als Komponente B) Pfropfpolymerisate, erhalten durch Polymerisation von
- B. 1.1 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten und (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und
- 10
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkylester und Derivate ungesättigter Carbonsäuren, auf
- 15
- B.2 Pfropfgrundlagen ausgewählt aus mindestens einer aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylatkautschuken, Polyurethankautschuken, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuken.
- 20
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus Polybutadien oder Butadien-Copolymerisaten mit Styrol und/oder Methyl(meth)acrylat als Comonomere.
- 25
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente B) Ethylen-Propylen- oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente C) mindestens einen Füll- und Verstärkungstoff ausgewählt aus Glasfasern, Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Kaolin, Talk, Wollastonit.
- 30

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente E) thermoplastische Polymere enthaltend
- 5 E.1 ein vinylaromatisches Monomer,
- E.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylmethacrylate, C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und
- 10 E.3  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10 enthaltend als Komponente E) ein thermoplastisches Polymer aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid.
- 15 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente F) Vinyl(co)polymerisate aus
- 20 F.1 50 bis 99 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, und
- F.2 1 bis 50 Gew.-% Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkylester.
- 25 13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend Additive ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinstteilige anorganische Verbindungen, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in dem die einzelnen Komponenten vermischt und bei erhöhter Temperatur compoundiert werden.

15. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, zur Herstellung von Formteilen.
- 5 16. Formteile, erhältlich aus einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

**Polymerblends auf Basis Polyamid**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Zusammensetzungen enthaltend

- A) 40 bis 90 Gew.-Teile Polyamid
- B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator
- C) 0 bis 50 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe und
- D) 0,1 bis 15 Gew.-Teile Phenol-Formaldehyd-Harz oder eine von Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedene oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens 2 phenolischen Hydroxyl-Gruppen,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.